

## COMPOSITION DE LAINE MINERALE

5

La présente invention concerne le domaine des laines minérales artificielles. Elle vise plus particulièrement les laines minérales destinées à fabriquer des matériaux d'isolation thermique et/ou acoustique ou des substrats de culture hors sol. Elle vise notamment des laines minérales stables 10 thermiquement, destinées à des applications où la capacité de résister en température est importante.

Ces laines minérales sont susceptibles de jouer un rôle important dans la résistance au feu de systèmes constructifs auxquels elles sont intégrées.

Elle s'intéresse plus particulièrement aux laines minérales du type laine de roche, c'est-à-dire dont les compositions chimiques entraînent une température de liquidus élevée et une grande fluidité à leur température de fibrage, associées à une température de transition vitreuse élevée.

Conventionnellement, ce type de laine minérale est fibré par des procédés de centrifugation dits "externes", par exemple du type de ceux utilisant une 20 cascade de roues de centrifugation alimentées en matière fondue par un dispositif de distribution statique, comme décrit notamment dans les brevets EP-0 465 310 ou EP-0 439 385.

Le procédé de fibrage par centrifugation dit "interne", c'est-à-dire ayant recours à des centrifugeurs tournant à grande vitesse et percés d'orifices, est par 25 contre conventionnellement réservé au fibrage de laine minérale de type laine de verre, schématiquement de composition plus riche en oxydes alcalins et à faible taux d'alumine, de température de liquidus moins élevée et de viscosité à température de fibrage plus grande que la laine de roche. Ce procédé est notamment décrit dans les brevets EP-0 189 354 ou EP-0 519 797.

Il a cependant été récemment mis au point des solutions techniques 30 permettant d'adapter le procédé de centrifugation interne au fibrage de laine de roche, notamment en modifiant la composition du matériau constitutif des centrifugeurs et leurs paramètres de fonctionnement. On pourra pour plus de détails à ce sujet se reporter notamment au brevet WO 93/02977. Cette

l'adaptation s'est révélée particulièrement intéressante au sens qu'elle permet de combiner des propriétés qui n'étaient jusque-là inhérentes qu'à l'un ou l'autre des deux types de laine, roche ou verre. Ainsi, la laine de roche obtenue par centrifugation interne est d'une qualité comparable à de la laine de verre, avec un taux d'infibrés moindre que de la laine de roche obtenue conventionnellement. Elle conserve cependant les deux atouts liés à sa nature chimique, à savoir un faible coût de matières chimiques et une tenue en température élevée.

Deux voies sont donc maintenant possibles pour fibrer de la laine de roche, le choix de l'une ou l'autre dépendant d'un certain nombre de critères, dont le niveau de qualité requis en vue de l'application visée et celui de faisabilité industrielle et économique.

A ces critères, s'est ajouté depuis quelques années celui d'un caractère biodégradable de la laine minérale, à savoir la capacité de celle-ci à se dissoudre rapidement en milieu physiologique, en vue de prévenir tout risque pathogène potentiel lié à l'accumulation éventuelle des fibres les plus fines dans l'organisme par inhalation.

En outre un nombre important d'application de laines minérales utilise la propriété remarquable de stabilité thermique que présentent certaines compositions de laines minérales. On connaît notamment la stabilité thermique des laines minérales obtenues à partir de basaltes ou de laitiers enrichis en fer.

L'inconvénient de ces compositions a trait, pour le basalte à sa faible dissolution en milieu physiologique, et pour les laitiers enrichis en fer à leur température élevée de fibrage qui limite le procédé de fibrage de ces compositions aux procédés dits "externes".

Une solution au problème du choix de composition de laine minérale de type roche et à caractère biosoluble consiste dans l'emploi de taux d'alumine élevé et de taux d'acalins modérés.

Cette solution conduit notamment à des coûts de matières premières élevées, du fait de l'emploi préféré de bauxite.

La présente invention a pour but d'améliorer la composition chimique des fibres que comprennent les laines minérales de type roche, amélioration visant notamment à augmenter leur caractère biodégradable avec une capacité à être fibré notamment et avantageusement par centrifugation interne, tout en

conservant la possibilité d'obtenir ces compositions avec des matières premières bon marché et à conférer ces laines minérales une excellente stabilité thermique.

On nomme "laine minérale stable thermiquement" ou "présentant une stabilité thermique" une laine minérale susceptible de présenter un caractère de résistance en température, c'est-à-dire susceptible de ne pas s'affaisser de manière substantielle quand elle est chauffée notamment jusqu'à des températures d'au moins 1000°C.

On considère notamment qu'une laine minérale est stable thermiquement si elle répond aux critères définis par le projet de norme "Matériaux isolants : stabilité thermique" (Insulating materials : Thermal stability) tel qu'il est proposé par NORDTEST (NT FIRE XX – NORDTEST REMISS N°1114-93).

Ce test définit une procédure pour déterminer la stabilité thermique d'un échantillon de matériau isolant à une température de 1000°C. Un échantillon de matériau isolant (notamment de 25 mm de hauteur et 25 mm de diamètre) est introduit dans un four qui permet l'observation de l'affaissement de l'échantillon en fonction de la température au contact de l'échantillon.

La température du four croît à 5°C par minute, à partir de la température ambiante, jusqu'à au moins 1000°C.

Ce projet de norme définit un matériau isolant comme stable thermiquement si l'échantillon de ce matériau ne s'affaisse pas de plus de 50% de son épaisseur initiale jusqu'à ce que la température de 1000°C soit atteinte.

L'invention a pour objet une laine minérale susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, qui comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés, ci-après selon les pourcentages pondéraux suivants :

25	SiO <sub>2</sub>	35-60 %,	de préférence 39-55 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-27 %,	-- 16-25 %
	CaO	0-35 %,	-- 3-25 %
	MgO	0-30 %,	-- 0-15 %
	Na <sub>2</sub> O	0-17 %,	-- 6-12 %
30	K <sub>2</sub> O	0-17 %,	-- 3-12 %
	R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-17 %,	-- 12-17 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5 %,	-- 0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20 %,	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %,	-- 0-4 %

TiO<sub>2</sub> 0-3%,

et qui comprend également un composé du phosphore dont la teneur en phosphore, exprimée sous la forme P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, varie de 0,2, notamment plus de 0,5 % à 5%, notamment moins de 2 % de la masse totale des fibres, susceptible de réagir à partir de 100°C avec les fibres pour former un revêtement à la surface des fibres.

On a pu en effet constater que, de manière surprenante, les fibres, dont les constituants sont sélectionnés ci-dessus, réagissent avec des composés du phosphore à partir de 100°C et que cette réaction peut se poursuivre quand la température s'accroît. On constate la formation d'un revêtement à la surface des fibres, notamment sur des fibres qui ont été portées à des températures d'environ 1000°C.

Ce revêtement a la propriété remarquable d'être réfractaire et retarde ainsi l'affaissement d'un échantillon de fibres, de la composition sélectionnée, porté à des températures pouvant atteindre 1000°C.

Le composé, fruit de la réaction entre les constituants des fibres et les composés du phosphore, est riche en phosphore. On observe notamment des taux de phosphore compris entre 40 et 60 % atomique, dans ce composé.

Le revêtement observé peut être continu sur la surface d'une fibre et son épaisseur est notamment comprise entre 0,01 et 0,05 µm. Des cristallisations d'une composition proche de celle du revêtement peuvent également être observées localement à la surface des fibres, et peuvent atteindre des épaisseurs de l'ordre de 0,1 à 0,5 µm.

Un effet coopératif est mis en évidence entre les fibres qui ont fait l'objet de la sélection de constituants ci-dessus et des composés du phosphore. On obtient ainsi des laines minérales susceptibles de se dissoudre en milieu physiologique et stables thermiquement.

Selon une variante de l'invention, la laine minérale comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :

SiO <sub>2</sub>	39-55 %,	de préférence 40-52 %	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-27 %,	--	16-25 %
CaO	3-35 %,	--	10-25 %
MgO	0-15 %,	--	0-10 %

		5	
	Na <sub>2</sub> O	0-15 %,	--
	K <sub>2</sub> O	0-15 %,	--
	R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-17 %,	--
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5 %,	--
5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15 %,	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %,	--
	TiO <sub>2</sub>	0-3%,	

et lorsque MgO est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 % R<sub>2</sub>O ≤ 13,0 %.

10 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, la laine minérale comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :

	SiO <sub>2</sub>	39-55 %, de préférence 40-52 %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16-25 %,	--
15	CaO	3-35 %,	--
	MgO	0-15 %,	--
	Na <sub>2</sub> O	0-15 %,	--
	K <sub>2</sub> O	0-15 %,	--
	R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	13,0-17 %,	
20	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5 %,	--
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15 %,	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %,	--
	TiO <sub>2</sub>	0-3%,	

25 Dans la suite du texte, on nommera "composition" les plages des constituants des fibres de la laine minérale, ou du verre destiné à être fibré pour produire lesdites fibres.

Dans la suite du texte, tout pourcentage d'un constituant de la composition doit se comprendre comme un pourcentage pondéral et les compositions selon l'invention peuvent comporter jusqu'à 2 ou 3 % de composés à considérer comme 30 des impuretés non analysées, comme cela est connu dans ce genre de composition.

La sélection d'une telle composition a permis de cumuler toute une série d'avantages, notamment en jouant sur les multiples rôles, complexes, que jouent un certain nombre de ses constituants spécifiques.

On a pu constater en effet que l'association d'un taux d'alumine élevé, compris entre 16 et 27 %, de préférence supérieur à 17 % et/ou de préférence inférieur à 25 %, notamment à 22 %, pour une somme d'éléments formateurs, silice et alumine, comprise entre 57 et 75 %, de préférence supérieur à 60 % et/ou de préférence inférieur à 72 %, notamment à 70 %, avec une quantité d'alcalins ( $R_2O$  : soude et potasse) élevée comprise entre 10 et 17 %, avec  $MgO$  compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque  $R_2O \leq 13.0$  %, permet d'obtenir des compositions de verre possédant la propriété remarquable d'être fibrables dans un vaste domaine de température et conférant un caractère biosoluble à pH acide aux fibres obtenues. Selon des modes de réalisation de l'invention, le taux d'alcalin est de préférence supérieur à 12 %, notamment à 13,0 % et même 13,3 % et/ou de préférence inférieur à 15 %, notamment inférieur à 14,5 %.

Ce domaine de compositions s'avère particulièrement intéressant car on a pu observer, que contrairement aux opinions reçues, la viscosité du verre fondu ne baisse pas significativement avec l'augmentation du taux d'alcalins. Cet effet remarquable permet d'augmenter l'écart entre la température correspondant à la viscosité du fibrage et la température de liquidus de la phase qui cristallise et ainsi d'améliorer considérablement les conditions de fibrage et rend notamment possible le fibrage en centrifugation interne d'une nouvelle famille de verres biosolubles.

Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 0 et 5 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 3 %, notamment inférieur à 2,5 %. Un autre mode de réalisation est obtenu avec des compositions qui possèdent des taux d'oxyde de fer compris entre 5 et 12 %, notamment entre 5 et 8 %, ce qui peut permettre d'obtenir une tenue au feu des matelas de laines minérales.

Avantageusement, les compositions suivant l'invention respectent le ratio :

(  $Na_2O + K_2O$  )/ $Al_2O_3$   $\geq 0,5$ , de préférence (  $Na_2O + K_2O$  )/ $Al_2O_3 \geq 0,6$ , notamment (  $Na_2O + K_2O$  )/ $Al_2O_3 \geq 0,7$  qui apparaît favoriser l'obtention d'une température à la viscosité de fibrage supérieure à la température de liquidus.

Selon une variante de l'invention, les compositions suivant l'invention ont de préférence un taux de chaux compris entre 10 et 25 %, notamment supérieur à 12 %, de préférence supérieur à 15 % et/ou de préférence inférieur à 23 %, notamment inférieur à 20 %, et même inférieur à 17 % associé à un taux de

magnésie compris entre 0 et 5 %, avec de préférence moins de 2 % de magnésie, notamment moins de 1 % de magnésie et/ou un taux de magnésie supérieur à 0,3 %, notamment supérieur à 0,5 %.

Selon une autre variante, le taux de magnésie est compris entre 5 et 10 % pour un taux de chaux compris entre 5 et 15 %, et de préférence entre 5 et 10 %.

Ajouter du P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, qui est optionnel, à des teneurs comprises entre 0 et 3 %, notamment supérieur à 0,5 % et/ou inférieur à 2 %, peut permettre d'augmenter la biosolubilité à pH neutre. Optionnellement, la composition peut aussi contenir de l'oxyde de bore qui peut permettre d'améliorer les propriétés thermiques de la laine minérale, notamment en tendant à abaisser son coefficient de conductivité thermique dans la composante radiative et également augmenter la biosolubilité à pH neutre. On peut également inclure du TiO<sub>2</sub> dans la composition, de manière optionnelle, par exemple jusqu'à 3 %. D'autres oxydes tels que BaO, SrO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, peuvent être présents dans la composition, chacun jusqu'à des teneurs de 2% environ.

La différence entre la température correspondant à une viscosité de 10<sup>2,5</sup> poises (decipascal.seconde), notée T<sub>log 2,5</sub> et le liquidus de la phase qui cristallise, notée T<sub>Liq</sub> est de préférence d'au moins 10°C. Cette différence, T<sub>log 2,5</sub> - T<sub>Liq</sub> définit le " palier de travail " des compositions de l'invention, c'est-à-dire, la gamme de températures dans laquelle on peut fibrer, par centrifugation interne tout particulièrement. Cette différence s'établit de préférence à au moins 20 ou 30°C, et même à plus de 50°C, notamment plus de 100°C.

Les compositions suivant l'invention ont des températures de transition vitreuse élevées, notamment supérieures à 600°C. Leur température d'annealing (notée T<sub>Annealing</sub>, connue également sous le nom de "température de recuisson") est notamment supérieure à 600°C.

Les laines minérales, comme mentionnées plus haut, présentent un niveau de biosolubilité satisfaisant notamment à pH acide. Elles présentent ainsi généralement une vitesse de dissolution, notamment mesurée sur la silice, d'au moins 30, de préférence d'au moins 40 ou 50 ng/cm<sup>2</sup> par heure mesurée à pH 4,5.

Un autre avantage très important de l'invention a trait à la possibilité d'utiliser des matières premières bon marché pour obtenir la composition de ces verres. Ces compositions peuvent notamment résulter de la fusion de roches, par

exemple du type des phonolites, avec un porteur d'alcalino-terreux, par exemple calcaire ou dolomie, complétés si nécessaire par du mineraï de fer. On obtient par ce biais un porteur d'alumine à coût modéré.

Ce type de composition, à taux d'alumine et à taux d'alcalins élevés peut 5 être avantageusement fondu dans des fours verriers à flamme ou à énergie électrique.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le revêtement susceptible de se former à la surface des fibres de la laine minérale est constitué essentiellement de phosphate d'alcalino-terreux.

10 On obtient ainsi des revêtements dont la composition est proche de celle des cristaux de types orthophosphate ou pyrophosphate d'alcalino-terreux dont le point de fusion est connu comme étant supérieur à 1000°C.

Avantageusement, le phosphate d'alcalino-terreux qui est susceptible de se former à la surface des fibres de la laine minérale est un phosphate de chaux.

15 Les phosphates de chaux, notamment orthophosphate ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), pyrophosphate ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) sont connus pour être réfractaires et ces composés ont des températures de fusion respectivement de 1670°C, 1230°C.

20 Selon une variante de l'invention le composé du phosphore susceptible de réagir avec les fibres est un composé qui se décompose à partir de 100°C en libérant de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HPO}_3\dots$ ) et/ou de l'anhydride phosphorique ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), sous une forme solide, liquide ou vapeur.

Selon une réalisation préférée, le composé du phosphore est choisi parmi les composés suivants :

25 - les sels d'ammonium, phosphates d'ammonium, notamment le monohydrogenophosphate (noté MAP), le dihydrogenophosphate (noté DAP), les poly-phosphates (notamment de type méta-, pyro-, poly-phosphates).

Ces sels d'ammonium peuvent être purs ou comprendre des radicaux organiques.

30 - l'acide phosphorique sous ses diverses formes, notamment, orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), métaphosphorique, polyphosphorique ( $\{\text{HPO}_3\}_n$ )

- les hydrogenophosphates d'aluminium, notamment mono ou dihydrogenophosphates d'aluminium seuls ou mélangés avec de l'acide orthophosphorique.

L'invention concerne également un procédé de fabrication de laine minérale où l'on forme des fibres essentiellement à partir d'oxydes fondus dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :

5	SiO <sub>2</sub>	35-60 %, de préférence 39-55 %	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-27 %, --	16-25 %
	CaO	0-35 %, --	3-25 %
	MgO	0-30 %, --	0-15 %
	Na <sub>2</sub> O	0-17 %, --	6-12 %
10	K <sub>2</sub> O	0-17 %, --	3-12 %
	R <sub>2</sub> O ( Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	10-17 %, --	12-17 %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5 %, --	0-2 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20 %,	
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8 %, --	0-4 %
15	TiO <sub>2</sub>	0-3%,	

et où l'on apporte ensuite, notamment par pulvérisation ou imprégnation d'une solution, un composé du phosphore susceptible de réagir avec les fibres pour former un revêtement à la surface des fibres.

L'invention concerne également l'utilisation de la laine minérale décrite ci-dessus dans des systèmes constructifs résistants au feu.

On appelle « systèmes constructifs résistants au feu » des systèmes, comprenant généralement des assemblages de matériaux, notamment à base de laine minérale et des plaques métalliques, susceptibles de retarder de manière efficace la propagation de la chaleur, ainsi que d'assurer une protection aux flammes et gaz chauds et de conserver une résistance mécanique lors d'un incendie.

Des tests normalisés définissent le degré de résistance au feu, exprimé notamment comme le temps nécessaire pour qu'une température donnée soit atteinte du côté opposé du système constructif soumis à un flux de chaleur, dégagé par exemple par la flamme d'un brûleur ou un four électrique.

On considère qu'un système constructif présente une capacité à résister au feu satisfaisante, notamment s'il est susceptible de répondre aux exigences d'un des essais suivants :

- test pour porte coupe-feu : essais sur plaques de fibres minérales tel que défini dans la norme allemande DIN 18 089-Teil 1.

5 - comportement au feu de matériau et d'éléments pour la construction tel que défini dans la norme allemande DIN 4102. On considère notamment la norme allemande DIN 4102-Teil 5 pour les tests en grandeur nature afin de déterminer la classe de résistance au feu, et/ou la norme allemande DIN 4102-Teil 8 pour les tests sur échantillons avec un petit banc d'essai.

10 - test selon l'essai normalisé OMI A 754 (18) qui décrit les exigences générales des essais de résistance au feu pour les applications de type « MARINE », notamment les cloisonnements de bateaux. Ces essais sont pratiqués sur des échantillons de grande taille, avec des fours de 3 m par 3 m. On peut citer, par exemple, le cas d'un pont en acier, où la performance requise dans le cas d'un feu côté isolant est de satisfaire le critère d'isolation thermique pendant au moins 60 minutes.

15 D'autres détails et caractéristiques avantageuses ressortent de la description ci-après de modes de réalisation préférés non limitatifs.

Le tableau 1 ci-après regroupe les compositions chimiques, en pourcentages pondéraux, de 42 exemples.

20 Quand la somme de toutes les teneurs de tous les composés est légèrement inférieure ou légèrement supérieure à 100 %, il est à comprendre que la différence avec 100 % correspond aux impuretés/composants minoritaires non analysés et/ou n'est due qu'à l'approximation acceptée dans ce domaine dans les méthodes d'analyse utilisées.

25 Les compositions selon ces exemples ont été fibrées par centrifugation interne, notamment selon l'enseignement du brevet WO 93/02977 précité.

Leurs paliers de travail, définis par la différence  $T_{\text{Log} 2,5} - T_{\text{Liq}}$  sont largement positifs notamment supérieurs à 50°C, voire même 100°C, et même supérieurs à 150°C.

30 Toutes ont un rapport  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) / \text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 0,5 pour un taux d'alumine élevé d'environ 16 à 25 %, avec une somme  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  assez élevée et un taux d'alcalins d'au moins 10,0 % quand MgO est inférieur ou égal à 5 % et d'au moins 13 % quand MgO est supérieur à 5 %.

Les températures de liquidus sont peu élevées, notamment inférieures ou égales à 1200°C et même 1150°C.

Les températures correspondant à des viscosités de  $10^{2,5}$  poises ( $T_{Log\ 2,5}$ ) sont compatibles avec l'utilisation d'assiettes de fibrage haute température notamment dans les conditions d'usage décrites dans la demande WO 93/02977.

5 Les compositions préférées sont notamment celles où  $T_{Log\ 2,5}$  est inférieur à 1350°C, de préférence inférieur à 1300°C.

On a pu observer que pour les compositions comprenant entre 0 et 5 % de magnésie MgO, notamment avec au moins 0,5 % de MgO et/ou moins de 2 %, voire moins de 1 % de MgO, et entre 10 et 13 % d'alcalins, on obtient des résultats de propriétés physiques, notamment paliers de travail, et de vitesse de dissolution très satisfaisants (cas des exemples : Ex. 18, Ex. 31, Ex. 32, Ex. 33).

10 Pour illustrer la présente invention, différents composants ont été ajoutés lors du processus de fibrage, par pulvérisation, dans une zone située après la zone d'étirage des fibres à partir du verre fondu, et avant la zone de réception de la laine minérale. On nomme « adjuvants », les composés ajoutés dans cette 15 zone de pulvérisation.

A titre d'exemples, quatre compositions du tableau I, numérotées EX. 4, EX. 33, EX. 41 et EX. 42, ont été fibrées avec et sans présence d'un composé à base de phosphore, pour obtenir des matelas de laine minérale.

20 Un verre témoin, dont la teneur des éléments se situe hors de la plage sélectionnée pour la présente invention, a également été fibré avec et sans présence d'un composé à base de phosphore. Ce verre est référencé « TEMOIN », et sa composition est la suivante (pourcentage massique) :

SiO<sub>2</sub> : 65 % ; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2,1 % ; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 0,1 % ; CaO : 8,1 % ; MgO : 2,4 % ; Na<sub>2</sub>O : 16,4 % ; K<sub>2</sub>O : 0,7% ; B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4,5 %.

25 On note que les adjuvants peuvent comprendre des composés apportés simultanément ou de manière séparée. Dans les essais suivants portés dans le tableau II, notés « TEST », l'adjuvant comprend un liant à base de résine et pour certains exemples un composé de phosphore ajouté à ce liant et pulvérisé en même temps que lui. Un essai a été fait en absence de liant, seul le composé de 30 phosphore étant pulvérisé (essai référencé « TEST 14 »).

Les laines minérales obtenues ont été étudiées et on mesure leur masse volumique ( $m_v$ , exprimée en kg/m<sup>3</sup>) ainsi que leur stabilité thermique. Pour mesurer la stabilité thermique, des échantillons de laine minérale d'environ 25 mm de hauteur et 25 mm de diamètre ont été prélevés dans les matelas de laine

minérale. On mesure l'affaissement de ces échantillons conformément à la procédure définie ci-dessus sous le titre « Matériaux Isolants : stabilité thermique ». On reporte dans le tableau II la valeur du taux d'affaissement mesuré à 1000°C. On nomme « épaisseur relative », l'épaisseur résiduelle de l'échantillon mesuré à une température donnée, rapportée à l'épaisseur initiale de l'échantillon (à température ambiante). On nomme « taux d'affaissement » la valeur : (1-« épaisseur relative »), à la température donnée.

On reporte dans le tableau II les résultats d'essais effectués. Les variables sur les échantillons mesurées sont : la composition des fibres, la masse volumique de la laine minérale ( $m_v$ ), l'adjuvant (type et quantité pulvérisée). Le résultat significatif de la capacité à présenter une stabilité thermique, mesuré et reporté dans le tableau II est le taux d'affaissement à 1000°C.

Pour illustrer la méthode de détermination du taux d'affaissement à 1000°C, on représente en figure 1 l'évolution mesurée de l'épaisseur relative d'échantillons de laine minérale en fonction de la température, de 500°C à 1000°C. On constate que l'échantillon référencé « TEST 6 » s'affaisse brutalement à partir de 700°C à 750°C et que l'épaisseur relative est inférieure à 25% à partir de 880°C. On dira qu'un tel échantillon n'est pas stable thermiquement car son taux d'affaissement à 1000°C est de l'ordre de 75%. A la différence de cet échantillon, les échantillons correspondant aux « TEST 10 », « TEST 11 », « TEST 16 » de la figure 1 présentent un affaissement modéré à partir de 700-750°C, puis leur affaissement se stabilise vers 900°C. On dira qu'ils présentent alors un « palier de température ». Ces trois échantillons (« TESTS 10, 11, 16 ») présentent un taux d'affaissement respectivement de 26, 28, 18%. Ce dernier étant inférieur à 50%, on qualifie les laines minérales dans lesquelles les échantillons ont été prélevés de stable thermiquement.

Les adjuvants ajoutés dans la zone de pulvérisation sont de deux ordres :  
➤ les liants, à base de résine, bien connus dans le domaine des laines minérales. Ces derniers ont pour fonction de donner une résistance mécanique souhaitée au matelas de laine minérale. Deux liants ont été étudiés pour les présents essais : un liant à base de résine formo-phénolique avec de l'urée (liant standard) référence D dans le tableau II, et un liant à base de mélamine référence E dans le tableau II, et connu pour procurer des avantages pour la stabilité thermique ;

- les composés du phosphore dont on démontre l'intérêt pour favoriser ou accroître la stabilité thermique des laines minérales constituées de fibres de composition selon l'invention.

Les composés du phosphore présentés dans le tableau II sont au nombre 5 de trois :

- un agent ignifuge non permanent connu sous le nom commercial de « FLAMMETIN UCR-N » et produit par la société THOR CHEMIE. Ce composé est référencé B dans le tableau II. Ce produit est utilisé pour l'apprêt ignifuge de textiles à base de coton, celluloses, polyester. Il comprend des phosphates 10 d'ammonium. On peut estimer l'apport de phosphore exprimé sous la forme  $P_2O_5$ , de ce produit de l'ordre de 40% de la masse du produit,

- un agent ignifuge connu sous le nom commercial de « FLAMMENTIN TL 861-1 » et produit par la société THOR CHEMIE. Ce composé est référencé A dans le tableau II. Ce produit est constitué d'un mélange d'environ 30 à 40% de 15 FLAMMENTIN UCR-N (A) et d'un composé organique (de type acrylique notamment). L'apport en phosphore, exprimé sous la forme  $P_2O_5$ , est de l'ordre de 15 à 20% de la masse du produit. Ces deux produits, A et B, sont destinés à des applications textiles et comprennent également des agents d'expansion, des agents desséchants, (et en très faible quantité, mouillants, dispersants, fixateurs, 20 adoucissants, enzymes). Ils constituent des formules intumescentes, notamment grâce à la formation d'une couche de mousse protectrice.

- un composé du phosphore référence C dans le tableau II ; le dihydrogenophosphate (noté « DAP »). Ce composé apporte environ 55% en poids de phosphore, exprimé en  $P_2O_5$ .

25 les résultats présentés dans le tableau II permettent de démontrer :

- ⇒ que l'apport d'un composé du phosphore, dont la teneur en phosphore, exprimée en  $P_2O_5$  est comprise entre 0,2 et 5% permet d'obtenir des laines minérales stables thermiquement, dont la composition des fibres correspond à la gamme des teneurs sélectionnées pour la présente invention,

- 30 ⇒ qu'une laine minérale dont la composition des fibres n'est pas comprise dans la plage sélectionnée ne présente pas de stabilité thermique même avec l'apport d'un composé du phosphore dans les teneurs selon l'invention (voir « TEST 2 »),
  - ⇒ que le taux d'affaissement à 1000°C de la laine minérale, comprenant des fibres selon l'invention, diminue plus la quantité de  $P_2O_5$  augmente. Cependant

- l'effet du composé du phosphore est très significatif, même à des taux faibles de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : l'apport de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est de l'ordre de 0,5% pour l'essai « TEST 12 », de l'ordre de 0,8% pour les essais « TEST 9 », « TEST 13 », « TEST 26 ». On note également que l'effet du phosphore atteint un seuil vers 2 à 3% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (comparer « TEST 19 » et « TEST 20 »),
  - ⇒ que le liant a très peu d'effet sur la stabilité thermique des laines minérales selon l'invention et que d'excellents résultats sont obtenus, même en absence de liant (« TEST 14 »).

Parmi les avantages de l'invention, on note la possibilité d'utiliser un composé très simple du phosphore qui se différencie des compositions intumescentes. On obtient ainsi un avantage de coût très significatif et on est amené à manipuler beaucoup moins de quantité de matière. On a pu en outre noter que les composés du phosphore qui se décomposent facilement en acide phosphorique sont miscibles avec les liants utilisés classiquement dans l'industrie des laines minérales, permettant ainsi d'effectuer simultanément la pulvérisation d'un liant et l'apport en composé de phosphore susceptible de réagir avec les fibres de verre selon l'invention.

Les échantillons de laine minérale obtenus après essai de stabilité thermique, soit après avoir atteint une température de 1000°C, ont été étudiés.

On remarque que les fibres des échantillons de laine minérale selon l'invention sont relativement préservées et qu'elles n'ont pas fondu.

Des observations par des techniques de micro-analyse, notamment par microscopie électronique à balayage avec analyse élémentaire (par EDX) et par sonde ionique (SIMS) mettent en évidence la présence d'un revêtement quasi continu à la surface des fibres. Ce revêtement a typiquement une épaisseur de 0,01 à 0,05 µm. Sa composition est essentiellement à base de phosphore et de calcium. On a noté la présence de magnésium et/ou de fer pour certains échantillons.

On observe également sur des fibres prélevées après une montée en température jusqu'à 600°C qu'un revêtement du même type existe à des températures inférieures à 1000°C.

Sans vouloir être lié par une théorie scientifique, on peut penser que le composé du phosphore libère à partir de 100°C notamment, de l'acide phosphorique et/ou de l'anhydride phosphorique qui commence à réagir avec les

fibres de composition selon l'invention. Dans le cas de ces compositions, le taux élevé d'alcalins qu'elles comprennent peut jouer un rôle de compensateur de charge de l'aluminium, également présent à des taux élevés. On aurait ainsi des compositions où la mobilité atomique des alcalino-terreux est supérieure à celle de ces éléments dans d'autres compositions de verre. Ces alcalino-terreux relativement mobiles, seraient alors susceptibles de réagir avec l'acide phosphorique ou l'anhydride phosphorique pour former un composé réfractaire, notamment un phosphate d'alcalino-terreux, et permettraient ainsi d'assurer une excellente stabilité thermique aux laines minérales selon l'invention.

10 Les laines minérales selon l'invention conviennent avantageusement pour toutes les applications habituelles des laines de verre et de roche.

Tableau I

	EX. 1	EX. 2	EX. 3	EX. 4	EX. 5	EX. 6	EX. 7	EX. 8	EX. 9
SiO <sub>2</sub>	47,7	42,6	44,4	45,2	45,4	43,9	44,2	43,8	46,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	18,1	17,3	17,2	18,1	17,6	17,6	17,6	17,4
CaO	6,2	22,7	21,7	15,3	13,5	15	13,3	14,2	13,2
MgO	7,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Na <sub>2</sub> O	8,0	6,3	6,0	6,2	6,5	6,40	6,3	6,4	6,3
K <sub>2</sub> O	5,2	7,4	7,1	7,8	8,1	7,6	7,9	7,9	7,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,2	2,5	3	6,6	7,3	8,4	9,8	9,2	8,3
<b>TOTAL</b>	<b>100</b>	<b>99,8</b>	<b>99,9</b>	<b>98,8</b>	<b>99,4</b>	<b>99,4</b>	<b>99,6</b>	<b>99,6</b>	<b>99,6</b>
SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66,3	60,7	61,7	62,4	63,5	61,5	61,8	61,4	63,5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	13,2	13,7	13,1	14	14,6	14,2	14,2	14,3	14,1
(Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,71	0,76	0,76	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
T <sub>Log 2,5</sub> (en °C)	1293	1239	1230	1248	1280	1270	1285	1275	1310
T <sub>Liq</sub> (en °C)	1260	1200	1190	1160	1160	1120	1100	1110	1140
T <sub>Log 2,5</sub> - T <sub>Liq</sub> (en °C)	+ 33	+ 39	+ 40	+ 88	+ 120	150	185	165	170
T <sub>Annealing</sub> (en °C)	622	658		634	631	618			
Vitesse dissolution à pH = 4,5 (en ng/cm <sup>2</sup> par h)	≥ 30	≥ 30	≥ 30	107	107	45	≥ 30	≥ 30	≥ 30

Tableau I (suite 1)

### Tableau I (suite 2)

### Tableau I (suite 3)

Tableau II

TEST	Composition des fibres	Masse volumique de la laine minérale M <sub>v</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	Adjuvant (en % massique de la laine)						Taux d'affaissement à 1000°C (en % de l'épaisseur initiale)	
			Composé du phosphore			Liant				
			A	B	C	D	E	F		
TEST 1	TEMOIN	44	0	0	0	2,5	0		90	
TEST 2	TEMOIN	41	0	0	3	2,5	0		85	
TEST 3	EX. 4	48	0	0	0	1,5	0		79	
TEST 4	EX. 4	48	4	0	0	1,5	0		40	
TEST 5	EX. 33	38	0	0	0	2,5	0		79	
TEST 6	EX. 33	47	0	0	0	1,5	0		77	
TEST 7	EX. 33	51	0	0	0	1,5	0		72	
TEST 8	EX. 33	66	0	0	0	1,5	0		71	
TEST 9	EX. 33	42	3	0	0	2,5	0		37	
TEST 10	EX. 33	42	4,4	0	0	2,5	0		26	
TEST 11	EX. 33	42	0	3	0	2,5	0		28	
TEST 12	EX. 33	52	0	0	1	2,5	0		35	
TEST 13	EX. 33	80	0	0	1,5	2,5	0		26	
TEST 14	EX. 33	65	0	0	3	0			17	
TEST 15	EX. 33	33	0	0	3	1,5	0		35	
TEST 16	EX. 33	44	0	0	3	2,5	0		18	
TEST 17	EX. 33	76	0	0	3	1,5	0		17	
TEST 18	EX. 33	91	0	0	3	1,5	0		17	
TEST 19	EX. 33	90	0	0	5	1,5	0		15	
TEST 20	EX. 33	100	0	0	5	1,5	0		14	
TEST 21	EX. 41	63	0	0	0	1,6	0		72	
TEST 22	EX. 41	48	0	0	0	0	1,6		77	
TEST 23	EX. 41	56	0	0	3	1,6	0		22	
TEST 24	EX. 41	57	0	0	3	0	1,6		20	
TEST 25	EX. 42	90	0	0	0	2,5	0		48	
TEST 26	EX. 42	110	0	0	1,5	2,5	0		33	

## REVENDICATIONS

1. Laine minérale, stable thermiquement, susceptible de se dissoudre dans un milieu physiologique, **caractérisée en ce qu'elle comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :**

$\text{SiO}_2$	35-60 %,	de préférence 39-55 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12-27 %,	--	16-25 %
$\text{CaO}$	0-35 %,	--	3-25 %
$\text{MgO}$	0-30 %,	--	0-15 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0-17 %,	--	6-12 %
$\text{K}_2\text{O}$	0-17 %,	--	3-12 %
$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	10-17 %,	--	12-17 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0-5 %,	--	0-2 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-20 %,		
$\text{B}_2\text{O}_3$	0-8 %,	--	0-4 %
$\text{TiO}_2$	0-3%,		

**et en ce qu'elle comprend un composé du phosphore dont la teneur en phosphore exprimée sous la forme  $\text{P}_2\text{O}_5$  varie de 0,2, notamment plus de 0,5% à 5%, notamment moins de 2% de la masse totale des fibres, susceptible de réagir à partir de 100°C avec les fibres pour former un revêtement à la surface des fibres**

2. Laine minérale selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :**

$\text{SiO}_2$	39-55 %,	de préférence 40-52 %	
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16-27 %,	--	16-25 %
$\text{CaO}$	3-35 %,	--	10-25 %
$\text{MgO}$	0-15 %,	--	0-10 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0-15 %,	--	6-12 %
$\text{K}_2\text{O}$	0-15 %,	--	3-12 %
$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	10-17 %,	--	12-17 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0-5 %,	--	0-2 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-15 %,		

22

$B_2O_3$	0-8 %,	--	0-4 %
$TiO_2$	0-3%,		

et en ce que  $MgO$  est compris entre 0 et 5 %, notamment entre 0 et 2 %, lorsque  $R_2O \leq 13,0$  %.

3. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend des fibres dont les constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :

$SiO_2$	39-55 %, de préférence 40-52 %		
$Al_2O_3$	16-25 %, --	17-22 %	
$CaO$	3-35 %, --	10-25 %	
$MgO$	0-15 %, --	0-10 %	
$Na_2O$	0-15 %, --	6-12 %	
$K_2O$	0-15 %, --	6-12 %	
$R_2O$ ( $Na_2O + K_2O$ )	13,0-17 %,		
$P_2O_5$	0-5 %, --	0-2 %	
$Fe_2O_3$	0-15 %,		
$B_2O_3$	0-8 %, --	0-4 %	
$TiO_2$	0-3%,		

4. Laine minérale selon les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le taux d'alcalins ( $Na_2O + K_2O$ ) des fibres est compris entre :

$13,0 \% \leq R_2O \leq 15 \%$ , notamment  $13,3 \% \leq R_2O \leq 14,5 \%$

5. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les teneurs en  $Fe_2O_3$  (fer total) des fibres sont telles que :

$0 \% \leq Fe_2O_3 \leq 5 \%$ , de préférence  $0 \% \leq Fe_2O_3 \leq 3 \%$ , notamment  $0,5 \% \leq Fe_2O_3 \leq 2,5 \%$

6. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les teneurs en  $Fe_2O_3$  (fer total) des fibres sont telles que :

$5 \% \leq Fe_2O_3 \leq 15\%$  , notamment  $5 \% \leq Fe_2O_3 \leq 8 \%$

7. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les compositions des fibres respectent la relation :

$$( Na_2O + K_2O ) / Al_2O_3 \geq 0,5$$

8. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les constituants des fibres respectent la relation :

$$(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,6, \text{ notamment } (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 0,7$$

9. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les teneurs en chaux et magnésie des fibres sont telles que :

$$10 \% \leq \text{CaO} \leq 25 \%, \text{ notamment } 15 \% \leq \text{CaO} \leq 25 \%$$

et  $0 \% \leq \text{MgO} \leq 5 \%$  avec de préférence  $0 \% \leq \text{MgO} \leq 2 \%$ , notamment  $0 \% \leq \text{MgO} \leq 1 \%$

10. Laine minérale selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les teneurs en chaux et magnésie des fibres sont telles que :

$$5 \% \leq \text{MgO} \leq 10 \% \text{ et } 5 \% \leq \text{CaO} \leq 15 \%$$

avec de préférence  $5 \% \leq \text{CaO} \leq 10 \%$

11. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres présentent une vitesse de dissolution d'au moins  $30 \text{ ng/cm}^2$  par heure mesurée à pH 4,5 .

12. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le verre correspondant aux fibres peut être fibré par centrifugation interne.

13. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le revêtement susceptible de se former à la surface des fibres est constitué essentiellement de phosphate d'alcalino-terreux.

14. Laine minérale selon la revendication 13, caractérisée en ce que le phosphate d'alcalino-terreux est un phosphate de chaux.

15. Laine minérale selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé du phosphore susceptible de réagir avec les fibres est un composé qui se décompose à partir de  $100^\circ\text{C}$  en libérant de l'acide phosphorique ou de l'anhydride phosphorique.

16. Laine minérale selon la revendication 15 caractérisé en ce que le composé du phosphore est choisi parmi : les phosphates d'ammonium, l'acide phosphorique, les hydrogénophosphates d'ammonium.

17. Procédé de fabrication de laine minérale caractérisé en ce que l'on forme des fibres essentiellement à partir d'oxydes fondus dont les

constituants sont mentionnés ci-après, selon les pourcentages pondéraux suivants :

$\text{SiO}_2$	35-60 %,	de préférence 39-55 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	12-27 %,	-- 16-25 %
$\text{CaO}$	0-35 %,	-- 3-25 %
$\text{MgO}$	0-30 %,	-- 0-15 %
$\text{Na}_2\text{O}$	0-17 %,	-- 6-12 %
$\text{K}_2\text{O}$	0-17 %,	-- 3-12 %
$\text{R}_2\text{O} (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	10-17 %,	-- 12-17 %
$\text{P}_2\text{O}_5$	0-5 %,	-- 0-2 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0-20 %,	
$\text{B}_2\text{O}_3$	0-8 %,	-- 0-4 %
$\text{TiO}_2$	0-3%,	

en ce que l'on apporte ensuite, notamment par pulvérisation ou imprégnation d'une solution, un composé du phosphore susceptible de réagir avec les fibres pour former un revêtement à la surface des fibres.

18. Utilisation de la laine minérale selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 dans des systèmes constructifs résistants au feu.

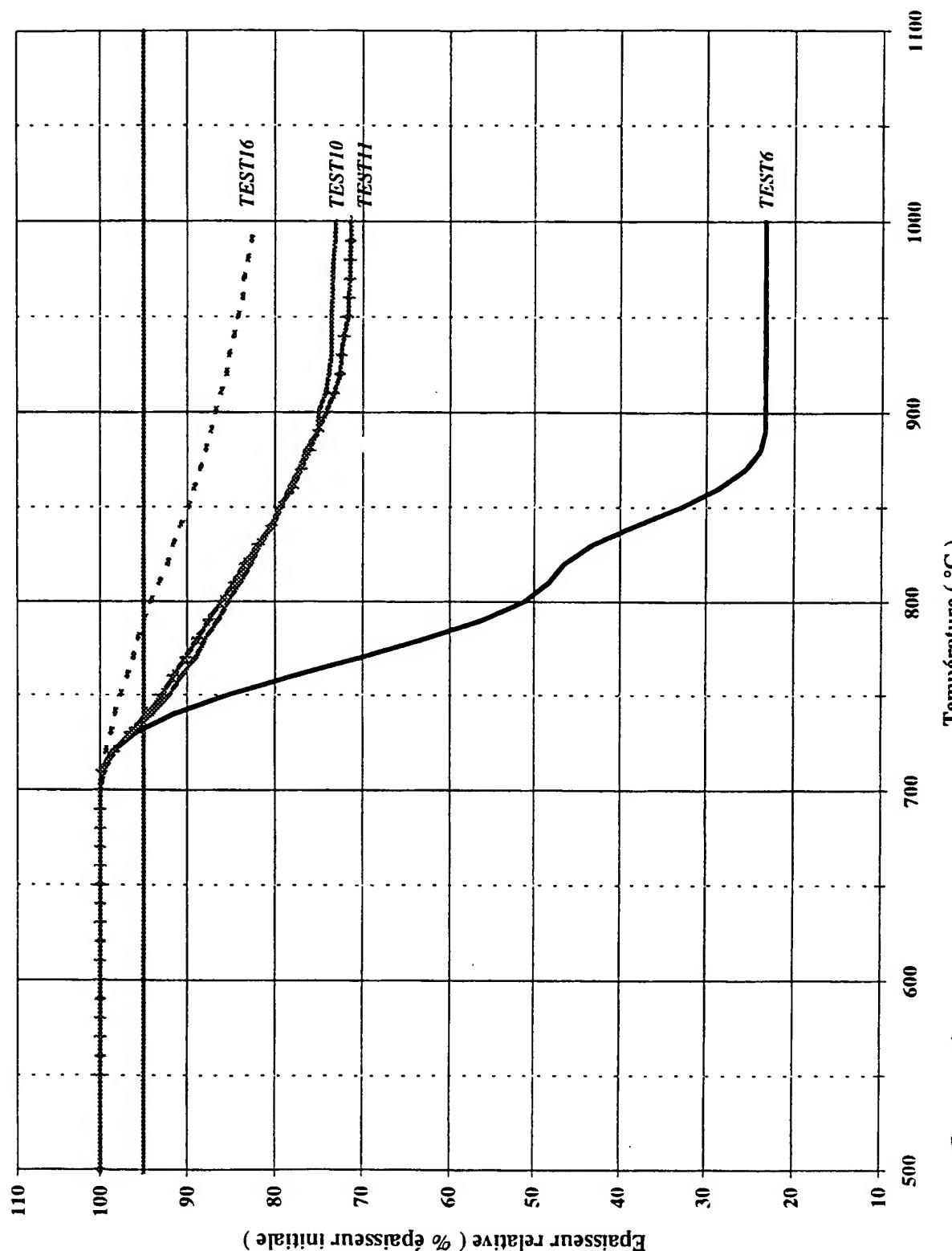


Figure 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00805

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C03C13/00 C03C25/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>o</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 29057 A (HOLSTEIN WOLFGANG ;LOHE PETER (DE); STEINKOPF BERND (DE); KATZSCHM) 14 August 1997 (1997-08-14) page 1 -page 5; example 3 ---	1,2,6-8, 10-18
Y	WO 97 21636 A (JENSEN SOREN LUND ;HANSEN ERLING (DK); NISSEN POVL (DK); ROCKWOOL) 19 June 1997 (1997-06-19) page 4, line 6 -page 5, line 2 ---	1,2,6-8, 10-18
Y	WO 97 20782 A (CAMERON NEIL MCIVER ;OWENS CORNING FIBERGLASS CORP (US); RAPP CHAR) 12 June 1997 (1997-06-12) page 2, line 19 -page 4, line 21 ---	1,2,6-8, 10-18
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 July 2001

Date of mailing of the international search report

12/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 755 684 A (UNIV LILLE SCIENCES TECH) 15 May 1998 (1998-05-15)  page 3, line 9 -page 5, line 25 ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 397 (C-0752), 28 August 1990 (1990-08-28) -& JP 02 149453 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 8 June 1990 (1990-06-08) abstract ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) -& JP 09 255375 A (NICHIAS CORP), 30 September 1997 (1997-09-30) abstract ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
P,A	FR 2 783 516 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 24 March 2000 (2000-03-24) claims; examples -----	1-18

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00805

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9729057	A	14-08-1997	DE 19604238 A		07-08-1997
			AT 179404 T		15-05-1999
			AU 721117 B		22-06-2000
			AU 1601997 A		28-08-1997
			CA 2217562 A		14-08-1997
			CZ 9703053 A		17-06-1998
			DE 69700198 D		02-06-1999
			DE 69700198 T		23-09-1999
			DK 819102 T		25-10-1999
			EP 0819102 A		21-01-1998
			ES 2133011 T		16-08-1999
			HR 970068 A		30-04-1998
			HU 9901622 A		28-09-1999
			NO 974604 A		06-10-1997
			PL 322856 A		02-03-1998
			SI 819102 T		31-08-1999
			SK 134697 A		06-05-1998
			TR 9701118 T		22-06-1998
			US 6043170 A		28-03-2000
-----					
WO 9721636	A	19-06-1997	AT 195304 T		15-08-2000
			AU 1195197 A		03-07-1997
			CA 2240318 A		19-06-1997
			CZ 9801794 A		11-08-1999
			DE 69609730 D		14-09-2000
			DE 69609730 T		14-12-2000
			DK 866777 T		30-10-2000
			EP 0866777 A		30-09-1998
			ES 2148827 T		16-10-2000
			HU 0001529 A		28-09-2000
			PL 327345 A		07-12-1998
			SI 866777 T		31-12-2000
			SK 79898 A		11-01-1999
-----					
WO 9720782	A	12-06-1997	US 5658836 A		19-08-1997
			AU 697808 B		15-10-1998
			AU 1409097 A		27-06-1997
			CA 2238863 A		12-06-1997
			CN 1203569 A		30-12-1998
			EP 0865414 A		23-09-1998
			JP 2000502151 T		22-02-2000
			NO 982530 A		03-08-1998
			US 5968648 A		19-10-1999
-----					
FR 2755684	A	15-05-1998	EP 0946444 A		06-10-1999
			WO 9821155 A		22-05-1998
-----					
JP 02149453	A	08-06-1990	JP 1790044 C		29-09-1993
			JP 5002619 B		12-01-1993
			CA 2003990 A		31-05-1990
-----					
JP 09255375	A	30-09-1997	JP 3059931 B		04-07-2000
-----					
FR 2783516	A	24-03-2000	AU 5629399 A		10-04-2000
			BR 9906953 A		03-10-2000
			CN 1288449 T		21-03-2001
			EP 1032542 A		06-09-2000
			WO 0017117 A		30-03-2000

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00805

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
FR 2783516	A	HR	20000305 A	30-04-2001
		HU	0100226 A	28-05-2001
		NO	20002515 A	16-05-2000
		PL	340588 A	12-02-2001
		TR	200001408 T	21-11-2000

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der. de Internationale No

PCT/FR 01/00805

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C13/00 C03C25/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 97 29057 A (HOLSTEIN WOLFGANG ; LOHE PETER (DE); STEINKOPF BERND (DE); KATZSCHM) 14 août 1997 (1997-08-14) page 1 -page 5; exemple 3 ---	1, 2, 6-8, 10-18
Y	WO 97 21636 A (JENSEN SOREN LUND ; HANSEN ERLING (DK); NISSEN POVL (DK); ROCKWOOL) 19 juin 1997 (1997-06-19). page 4, ligne 6 -page 5, ligne 2 ---	1, 2, 6-8, 10-18
Y	WO 97 20782 A (CAMERON NEIL MCIVER ; OWENS CORNING FIBERGLASS CORP (US); RAPP CHAR) 12 juin 1997 (1997-06-12) page 2, ligne 19 -page 4, ligne 21 ---	1, 2, 6-8, 10-18

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 755 684 A (UNIV LILLE SCIENCES TECH) 15 mai 1998 (1998-05-15)  page 3, ligne 9 -page 5, ligne 25 ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 397 (C-0752), 28 août 1990 (1990-08-28) -& JP 02 149453 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD), 8 juin 1990 (1990-06-08) abrégé ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) -& JP 09 255375 A (NICHIAS CORP), 30 septembre 1997 (1997-09-30) abrégé ---	1,2,6-8, 10-12, 17,18
P,A	FR 2 783 516 A (SAINT GOBAIN ISOVER) 24 mars 2000 (2000-03-24) revendications; exemples -----	1-18

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Date de Internationale No

PCT/FR 01/00805

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9729057 A	14-08-1997	DE 19604238 A AT 179404 T AU 721117 B AU 1601997 A CA 2217562 A CZ 9703053 A DE 69700198 D DE 69700198 T DK 819102 T EP 0819102 A ES 2133011 T HR 970068 A HU 9901622 A NO 974604 A PL 322856 A SI 819102 T SK 134697 A TR 9701118 T US 6043170 A	07-08-1997 15-05-1999 22-06-2000 28-08-1997 14-08-1997 17-06-1998 02-06-1999 23-09-1999 25-10-1999 21-01-1998 16-08-1999 30-04-1998 28-09-1999 06-10-1997 02-03-1998 31-08-1999 06-05-1998 22-06-1998 28-03-2000
WO 9721636 A	19-06-1997	AT 195304 T AU 1195197 A CA 2240318 A CZ 9801794 A DE 69609730 D DE 69609730 T DK 866777 T EP 0866777 A ES 2148827 T HU 0001529 A PL 327345 A SI 866777 T SK 79898 A	15-08-2000 03-07-1997 19-06-1997 11-08-1999 14-09-2000 14-12-2000 30-10-2000 30-09-1998 16-10-2000 28-09-2000 07-12-1998 31-12-2000 11-01-1999
WO 9720782 A	12-06-1997	US 5658836 A AU 697808 B AU 1409097 A CA 2238863 A CN 1203569 A EP 0865414 A JP 2000502151 T NO 982530 A US 5968648 A	19-08-1997 15-10-1998 27-06-1997 12-06-1997 30-12-1998 23-09-1998 22-02-2000 03-08-1998 19-10-1999
FR 2755684 A	15-05-1998	EP 0946444 A WO 9821155 A	06-10-1999 22-05-1998
JP 02149453 A	08-06-1990	JP 1790044 C JP 5002619 B CA 2003990 A	29-09-1993 12-01-1993 31-05-1990
JP 09255375 A	30-09-1997	JP 3059931 B	04-07-2000
FR 2783516 A	24-03-2000	AU 5629399 A BR 9906953 A CN 1288449 T EP 1032542 A WO 0017117 A	10-04-2000 03-10-2000 21-03-2001 06-09-2000 30-03-2000

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De la de Internationale No.

PCT/FR 01/00805

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2783516	A	HR 20000305 A	30-04-2001
		HU 0100226 A	28-05-2001
		NO 20002515 A	16-05-2000
		PL 340588 A	12-02-2001
		TR 200001408 T	21-11-2000